



Attorney Docket: 010986.52586US
PATENT

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

Applicant: HIDEAKI YAMASAKI ET AL.
Serial No.: 10/617,819 Group Art Unit: 3743
Filed: July 14, 2003 Confirmation No.: 5230
Title: CVD PROCESS CAPABLE OF REDUCING INCUBATION
TIME

CLAIM FOR PRIORITY UNDER 35 U.S.C. §119

Commissioner for Patents
P.O. Box 1450
Alexandria, VA 22313-1450

Sir:

The benefit of the filing date of prior foreign application No. 2002-205516, filed in Japan on July 15, 2002, is hereby requested and the right of priority under 35 U.S.C. §119 is hereby claimed.

In support of this claim, filed herewith is a certified copy of the original foreign application.

November 25, 2003

Respectfully submitted,

Herbert I. Cantor
Registration No. 24,392

CROWELL & MORING, LLP
P.O. Box 14300
Washington, DC 20044-4300
Telephone No.: (202) 624-2500
Facsimile No.: (202) 628-8844
HIC/mys

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出 願 年 月 日

Date of Application:

2002年 7月15日

出 願 番 号

Application Number:

特願2002-205516

[ST.10/C]:

[JP2002-205516]

出 願 人

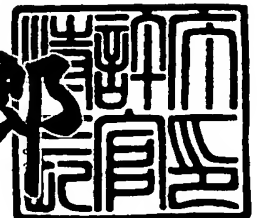
Applicant(s):

東京エレクトロン株式会社

2003年 5月30日

特 許 庁 長 官
Commissioner,
Japan Patent Office

太田信一郎



出証番号 出証特2003-3041227

【書類名】 特許願

【整理番号】 JPP020143

【提出日】 平成14年 7月15日

【あて先】 特許庁長官 及川 耕造 殿

【国際特許分類】 H01L 21/44

【発明者】

【住所又は居所】 東京都港区赤坂五丁目3番6号 TBS放送センター
東京エレクトロン株式会社内

【氏名】 山▲崎▼ 英亮

【発明者】

【住所又は居所】 東京都港区赤坂五丁目3番6号 TBS放送センター
東京エレクトロン株式会社内

【氏名】 波多野 達夫

【発明者】

【住所又は居所】 東京都港区赤坂五丁目3番6号 TBS放送センター
東京エレクトロン株式会社内

【氏名】 松田 司

【発明者】

【住所又は居所】 東京都港区赤坂五丁目3番6号 TBS放送センター
東京エレクトロン株式会社内

【氏名】 池田 太郎

【発明者】

【住所又は居所】 東京都港区赤坂五丁目3番6号 TBS放送センター
東京エレクトロン株式会社内

【氏名】 中村 和仁

【発明者】

【住所又は居所】 東京都港区赤坂五丁目3番6号 TBS放送センター
東京エレクトロン株式会社内

【氏名】 松澤 興明

【発明者】

【住所又は居所】 東京都港区赤坂五丁目3番6号 TBS放送センター
東京エレクトロン株式会社内

【氏名】 河野 有美子

【発明者】

【住所又は居所】 東京都港区赤坂五丁目3番6号 TBS放送センター
東京エレクトロン株式会社内

【氏名】 立花 光博

【特許出願人】

【識別番号】 000219967

【氏名又は名称】 東京エレクトロン株式会社

【代理人】

【識別番号】 100070150

【弁理士】

【氏名又は名称】 伊東 忠彦

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 002989

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書
【発明の名称】 成膜方法
【特許請求の範囲】

【請求項 1】 金属カルボニル化合物を原料とする金属膜の成膜方法であつて、

(A) 金属カルボニル化合物を含む気相原料を被処理基板表面近傍の空間に、前記金属カルボニル化合物の分圧を第 1 の分圧に設定して導入する工程と、

(B) 前記工程 (A) の後、前記金属カルボニル化合物を含む気相原料を前記被処理基板表面の空間に、前記金属カルボニル化合物の分圧を第 2 のより低い分圧に設定して導入し、前記被処理基板表面に金属膜を堆積する工程とよりなり、

前記工程 (A) は、前記被処理基板上に前記金属膜の実質的な堆積が生じないように実行されることを特徴とする成膜方法。

【請求項 2】 前記工程 (A) では、前記金属カルボニル化合物を保持する原料容器の温度を第 1 の温度に設定し、前記工程 (B) では前記金属カルボニル化合物を保持する原料容器の温度をより低い第 2 の温度に設定することを特徴とする請求項 1 記載の成膜方法。

【請求項 3】 前記工程 (A) では、前記金属カルボニル化合物を含む気相原料を前記被処理基板表面近傍の空間に供給する際に、キャリアガスの流量を第 1 の流量に設定し、前記工程 (B) では前記金属カルボニルを含む気相原料を前記被処理基板表面近傍の空間に供給する際に、キャリアガスの流量を第 2 の、より大きな流量に設定することを特徴とする請求項 1 または 2 記載の成膜方法。

【請求項 4】 前記工程 (A) では、前記金属カルボニル化合物を含む気相原料を前記被処理基板表面近傍の空間に供給する際に、前記空間の圧力を第 1 の圧力に設定し、前記工程 (B) では、前記金属カルボニル化合物を含む気相原料を前記被処理基板表面近傍の空間に供給する際に、前記空間の圧力を第 2 の、より低い圧力に設定することを特徴とする請求項 1 ～ 3 のうち、いずれか一項記載の成膜方法。

【請求項 5】 前記第 1 の圧力は、約 7 0 P a 以下であることを特徴とする請求項 4 記載の成膜方法。

【請求項 6】 前記第 2 の圧力は、約 1 3 P a 以下であることを特徴とする請求項 4 または 5 記載の成膜方法。

【請求項 7】 前記工程 (A) および前記工程 (B) は、5 0 0℃未満の基板温度で実行されることを特徴とする請求項 1～6 のうち、いずれか一項記載の成膜方法。

【請求項 8】 前記工程 (A) および前記工程 (B) は、4 0 0℃未満の基板温度で実行されることを特徴とする請求項 1～7 のうち、いずれか一項記載の成膜方法。

【請求項 9】 前記被処理基板表面は、絶縁膜により覆われていることを特徴とする請求項 1～8 のうち、いずれか一項記載の成膜方法。

【請求項 1 0】 前記金属カルボニル化合物は $W(CO)_6$ 、 $Co(CO)_6$ 、 $Mo(CO)_6$ 、 $[Rh(CO)_4]_4$ のいずれかを含むことを特徴とする請求項 1～9 のうち、いずれか一項記載の成膜方法。

【請求項 1 1】 前記工程 (A) および (B) は同一の処理室内において、連続して実行されることを特徴とする請求項 1～1 0 のうち、いずれか一項記載の成膜方法。

【発明の詳細な説明】

【0 0 0 1】

【発明の属する技術分野】

本発明は一般に半導体装置の製造に係り、特に金属カルボニル原料を使った C V D 法による金属膜の成膜方法に関する。

【0 0 0 2】

【従来の技術】

化学気相堆積 (C V D 法) は、基本的な半導体装置の製造プロセスであり、アスペクト比の大きい複雑な構造上においても良好なカバレッジで成膜できるため、半導体装置や液晶表示装置などの表示装置の製造工程において、絶縁膜や半導体膜、あるいは金属膜の堆積に広く使われている。

【0 0 0 3】

特に金属カルボニル原料を使った金属膜の熱 C V D 技術は、W などの高融点金

属膜を低い比抵抗で、しかも SiO_2 膜などの絶縁膜上にも直接に形成できるため、多層配線構造の技術において重要である。

【0004】

従来より熱CVD法によるW膜の堆積は、従来は WF_6 あるいは WCl_6 等の原料を使い、これを H_2 や SiH_4 、あるいは NH_3 により還元することにより行われているが、これらの方法では、 SiO_2 膜などの絶縁膜上へのW膜の堆積が困難である課題を有している。

【0005】

これに対し、例えば $\text{W}(\text{CO})_6$ を気相原料として使い、熱分解反応 $\text{W}(\text{CO})_6 \rightarrow \text{W} + 6\text{CO}$ により、 SiO_2 膜上にW膜を形成する技術が提案されている。

【0006】

このような $\text{W}(\text{CO})_6$ を原料としたCVD法によるW膜の堆積は、典型的には約7Pa (0.5 Torr) 以下の圧力下、約500℃の温度領域において行われているが、このような条件下においてはW膜の堆積は SiO_2 膜上においても堆積開始と共に直ちに生じ、高品質なW膜を効率的に、すなわち高いスループットで成膜することが可能である。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】

一方、最近の超高速半導体装置では、多層配線構造中における配線遅延の問題を軽減するため、比誘電率が従来の SiO_2 膜よりも低い低誘電率絶縁膜を多層配線構造の層間絶縁膜として使う試みがなされている。このような低誘電率層間絶縁膜上に、金属カルボニル化合物を気相原料として使ったCVD法により金属膜を形成しようとする場合には、堆積時の基板温度を、使われる低誘電率層間絶縁膜の耐熱性に合わせて、500℃よりも低い、好ましくは400℃近傍、あるいはそれ以下の温度に低減するのが望ましい。

【0008】

図1は本発明の発明者が、本発明の基礎となる実験的研究において、 $\text{W}(\text{CO})_6$ を気相原料としてW膜の堆積を500℃以下の低い基板温度において行った

際に見出した、堆積時間と形成されたW膜の膜厚との間の関係を示す。ただし図1の実験ではW膜の堆積は、約8 Pa (0.06 Torr) の圧力下、413℃の基板温度において、25℃に保持された原料容器からW(CO)₆を、バブリングにより、50 SCCMの流量のArガスとともに反応容器に供給することにより、行っている。

【0009】

図1を参照するに、基板上におけるW膜の堆積は堆積開始後直ちには生じず、約300秒間、すなわち約5分間のインキュベーション時間が経過した後で、始めて開始されることがわかる。インキュベーション時間経過後は、堆積時間と共にW膜の膜厚が直線的に増加する。

【0010】

図1の関係は、このような低温においてもSiO₂膜上にW膜を、堆積時間を制御することにより精度良く形成できることを示しているが、堆積開始時にこのようなインキュベーション時間が存在すると、W膜成膜プロセスのスループットは当然ながら低下してしまう。特に大口径基板を一枚ずつ処理する枚葉式の成膜プロセスでは、基板ごとにインキュベーション時間に対応する待ち時間が生じ、半導体装置の製造工程全体において深刻なスループットの低下を招いてしまう。このインキュベーション時間は、堆積時の基板温度をさらに低下させるとさらに大きくなり、600秒、あるいはそれ以上に達することもある。例えばW膜をW(CO)₆の熱分解反応により、338℃の基板温度、0.1 Torrの圧力下、バブラ温度を30℃、W(CO)₆を含む気相原料の流量を50 SCCMに設定して形成した場合、堆積速度自体は毎分約6.6 nmの望ましい値が実現されていても、618秒、すなわち10分を超えるインキュベーション時間が生じることが本発明の発明者により見出されている。

【0011】

そこで本発明は上記の課題を解決した、新規で有用な成膜方法を提供することを概括的課題とする。

【0012】

本発明のより具体的な課題は、金属カルボニル原料を使ったCVD法による金

属膜の成膜方法において、低誘電率層間絶縁膜の耐熱温度に対応した低い基板温度において実行でき、低抵抗の高品質金属膜を精度よく、しかも大きなスループットで成膜できる成膜方法を提供することにある。

【0013】

【課題を解決するための手段】

本発明は上記の課題を、

請求項1に記載したように、

金属カルボニル化合物を原料とする金属膜の成膜方法であって、

(A) 金属カルボニル化合物を含む気相原料を被処理基板表面近傍の空間に、前記金属カルボニル化合物の分圧を第1の分圧に設定して導入する工程と、

(B) 前記工程(A)の後、前記金属カルボニル化合物を含む気相原料を前記被処理基板表面の空間に、前記金属カルボニル化合物の分圧を第2のより低い分圧に設定して導入し、前記被処理基板表面に金属膜を堆積する工程とよりなり、

前記工程(A)は、前記被処理基板上に前記金属膜の実質的な堆積が生じないように実行されることを特徴とする成膜方法により、または

請求項2に記載したように、

前記工程(A)では、前記金属カルボニル化合物を保持する原料容器の温度を第1の温度に設定し、前記工程(B)では前記金属カルボニル化合物を保持する原料容器の温度をより低い第2の温度に設定することを特徴とする請求項1記載の成膜方法により、または

請求項3に記載したように、

前記工程(A)では、前記金属カルボニル化合物を含む気相原料を前記被処理基板表面近傍の空間に供給する際に、キャリアガスの流量を第1の流量に設定し、前記工程(B)では前記金属カルボニルを含む気相原料を前記被処理基板表面近傍の空間に供給する際に、キャリアガスの流量を第2の、より大きな流量に設定することを特徴とする請求項1または2記載の成膜方法により、または

請求項4に記載したように、

前記工程(A)では、前記金属カルボニル化合物を含む気相原料を前記被処理基板表面近傍の空間に供給する際に、前記空間の圧力を第1の圧力に設定し、前

記工程（B）では、前記金属カルボニル化合物を含む気相原料を前記被処理基板表面近傍の空間に供給する際に、前記空間の圧力を第2の、より低い圧力に設定することを特徴とする請求項1～3のうち、いずれか一項記載の成膜方法により、または

請求項5に記載したように、

前記第1の圧力は、約70Pa以下であることを特徴とする請求項4記載の成膜方法により、または

請求項6に記載したように、

前記第2の圧力は、約13Pa以下であることを特徴とする請求項4または5記載の成膜方法により、または

請求項7に記載したように、

前記工程（A）および前記工程（B）は、500℃未満の基板温度で実行されることを特徴とする請求項1～6のうち、いずれか一項記載の成膜方法により、または

請求項8に記載したように、

前記工程（A）および前記工程（B）は、400℃未満の基板温度で実行されることを特徴とする請求項1～7のうち、いずれか一項記載の成膜方法により、または

請求項9に記載したように、

前記被処理基板表面は、絶縁膜により覆われていることを特徴とする請求項1～8のうち、いずれか一項記載の成膜方法により、または

請求項10に記載したように、

前記金属カルボニル化合物は $W(CO)_6$ 、 $Co(CO)_6$ 、 $Mo(CO)_6$ および $[Rh(CO)_4]_4$ のいずれかを含むことを特徴とする請求項1～9のうち、いずれか一項記載の成膜方法により、または

請求項11に記載したように、

前記工程（A）および（B）は同一の処理室内において、連続して実行されることを特徴とする請求項1～10のうち、いずれか一項記載の成膜方法により、解決する。

【作用】

本発明によれば、金属カルボニル化合物を原料とする金属膜のCVD成膜方法において、被処理基板表面近傍の空間に金属カルボニル化合物を最初に工程（A）において高い分圧あるいは高い濃度で供給することにより核生成過程が行われ、被処理基板表面に結晶核が形成される。前記工程（A）の後、引き続き工程（B）において前記金属カルボニル化合物を、通常の、より低い分圧あるいは濃度で行供給することにより、金属膜の堆積は直ちに生じ、インキュベーション時間を解消することが可能になる。

【0014】

前記被処理基板表面に形成される結晶核は、主として金属カルボニル化合物原料から析出した島状の金属領域よりなるものと考えられる。一方、このような結晶核の析出は高濃度の金属カルボニル原料の存在下において生じるため、形成された金属領域にはWなどの金属のみならず、Cや場合によってはCOも含まれている可能性がある。このため、前記工程（A）の条件下で金属膜の堆積を継続し、連続的な金属膜を形成すると、得られる金属膜の膜質が劣化し、膜密度が減少したり比抵抗が増大するおそれがある。

【0015】

そこで本発明では前記工程（A）は連続的な膜の実質的な堆積が生じないように実行され、原料濃度を低減した工程（B）において所望の金属膜の堆積が行われる。このように金属膜の熱CVD工程を、工程（A）および工程（B）により実行することにより、従来は413℃の基板温度での堆積の場合300秒にも達していたインキュベーション時間の問題を解消することが可能になる。この場合、工程（A）として120秒間の処理を行っても、基板処理のスループットは、インキュベーション時間が生じていた場合よりも短縮されるのがわかる。

【0016】

【発明の実施の形態】

【第1実施例】

図2は、本発明の第1実施例で使われるCVD装置10の構成を示す。

【0017】

図2を参照するに、CVD装置10はターボ分子ポンプ(TMP)12およびドライポンプ(DP)13により排気される処理容器11を備え、前記処理容器11中には被処理基板Wfを保持する基板保持台11Aが設けられている。

【0018】

さらに前記処理容器11上には処理ガスを導入するシャワーヘッド11Bが設けられており、前記シャワーヘッド11Bには、 $W(CO)_6$ などの金属カルボニル化合物よりなる液体原料を保持するバブラ14から前記金属カルボニル化合物が、Arなどのキャリアガスと共に、気相原料として、バルブ14Aおよびライン14B、さらに前記ライン14Bに設けられたバルブ14Cを介して供給される。このようにして供給された気相原料は、前記シャワーヘッド11Bから処理容器11に、図中に矢印で示すように供給され、前記被処理基板表面において熱分解反応を生じ、その結果、前記被処理基板Wfの表面に分解された金属膜が堆積する。

【0019】

また図2のCVD装置10には前記ライン14を、バルブ13Aを介してドライポンプに接続するバイパスライン13Bが設けられている。前記バルブ13Aは通常の成膜ステップでは閉じられているが、例えば成膜前に原料を含むキャリアガスを処理容器11の外に流して流量を安定させるような場合に、あるいは前記処理容器11をパージするような場合に開放され、同時に前記バルブ14Cが閉じられる。その結果、このような流量安定作業中には、前記バブラ14で形成された気相原料が直接にドライポンプ13に排出される。これにより、前記バブラ14の状態を、堆積工程中においても、また流量安定作業中においても、またパージ工程中においても一定に維持することが可能になる。

【0020】

本実施例では前記バブラ14にはArなどよりなるキャリアガスが、質量流量コントローラ15およびバルブ15Aを介して供給され、バブリングを生じる。その際、質量流量コントローラ15をシステムコントローラ16により制御することにより、前記処理容器11中に供給される気相原料中における金属カルボニル化合物の濃度を制御することができる。

【 0 0 2 1 】

次に本実施例による金属膜の堆積方法を、図 3 (A) , (B) を参照しながら説明する。

【 0 0 2 2 】

図 3 (A) を参照するに、シリコン基板 2 1 表面には SiO_2 膜 2 1 A が約 1 0 0 nm の膜厚に形成されており、図 3 (A) の工程では前記シリコン基板 2 1 が前記被処理基板 W f として、図 2 の C V D 装置 1 0 中に図示しないゲートバルブを介して導入され、4 8 0 °C の温度に保持されている基板保持台 1 1 A 上に載置される。また前記バブラ 1 4 中には $\text{W}(\text{CO})_6$ が金属カルボニル化合物として 2 5 °C の温度で保持される。

【 0 0 2 3 】

次に図 3 (A) の工程では前記処理容器 2 1 A 中に別のライン 1 4 D およびこれに協働するバルブ 1 4 d から前記バルブ 1 4 C の下流側において Ar ガスを導入し、さらに前記ターボ分子ポンプ 1 2 およびドライポンプ 1 3 を駆動することにより、前記処理容器 2 1 内部の圧力を約 1 3 3 Pa (1 T o r r) まで減圧する。この状態で 3 0 秒間保持することにより、基板温度 (基板表面温度) を所望の 4 1 3 °C の値に設定する。

【 0 0 2 4 】

次に図 3 (A) の工程では前記処理容器 2 1 内の圧力を、通常の堆積時よりも高い約 6 7 Pa (0. 5 T o r r) の値に設定し、前記質量流量コントローラ 1 5 をシステムコントローラ 1 6 により制御し、前記バブラ 1 4 に Ar キャリアガスを 3 0 0 S C C M の流量で 3 0 秒間供給する。図 3 (A) の工程では、処理容器 2 1 内の圧力を増大した結果、前記 Si 基板 2 1 上の SiO_2 膜 2 1 A 表面近傍の空間に供給される $\text{W}(\text{CO})_6$ の分圧が増大する。その結果、前記 SiO_2 膜表面近傍の空間においては $\text{W}(\text{CO})_6$ 分子の強い過飽和状態が生じ、金属 W が膜 2 1 A 表面に速やかに析出し、図 4 に示すような島状領域 W が形成されるものと考えられる。

【 0 0 2 5 】

次に図 3 (B) の工程において、前記処理容器 2 1 内の圧力を約 8 Pa (0. 1

0.6 Torr) に設定し、前記質量流量コントローラ 15 を前記システムコントローラ 16 により制御し、前記バブラ 14 に Ar キャリアガスを 50 SCCM の流量で供給する。その結果、前記 SiO_2 膜 21A 表面近傍の空間には、通常の熱 CVD 法の場合と同様な $\text{W}(\text{CO})_6$ 分子の過飽和状態が生じ、前記基板 Wf 上に W 膜 22 が、図 4 の島状領域 W を核に、 SiO_2 膜 21A を覆うように速やかに成長する。

【0026】

なお本実施例では、図 3 (A) の工程は、W 膜 22 の実質的な堆積が生じないように実行されるのが好ましい。これは図 3 (A) の工程では $\text{W}(\text{CO})_6$ 原料の分圧あるいは濃度が高いため、図 4 に示す島状領域 W が W のみならず、C や、場合によっては酸素や CO を不純物として含む可能性があり、比抵抗などの電気的特性や密着力などの機械的特性において劣った膜質の膜となる恐れがあるからである。

【0027】

図 5 は、このように図 3 (A) の核生成工程を行った後、引き続き図 3 (B) の堆積工程を行った場合における、堆積時間と形成される W 膜 22 の膜厚との関係を示す。ただし前記 W 膜 22 の堆積は、先にも説明したように、前記処理容器 2.1 内の圧力を約 8 Pa (0.06 Torr) に設定し、前記質量流量コントローラ 15 を前記システムコントローラ 16 により制御し、前記バブラ 14 に Ar キャリアガスを 50 SCCM の流量で供給することにより、行っている。また図 5 中、横軸は図 3 (B) の工程の開始を原点として引いてある。

【0028】

図 5 中、■は先の図 1 に対応し、図 3 (A) の工程を省略して直接に SiO_2 膜 21A 上に W 膜を堆積した場合を示す。一方、図 5 中□は、前記図 3 (A) の核生成工程を、先にも説明したように約 67 Pa (0.5 Torr) の圧力下、 $\text{W}(\text{CO})_6$ を含む気相原料の流量を 300 SCCM に設定した状態で 30 秒間行った場合を、また△は、前記図 3 (A) の核生成工程を、前記約 67 Pa (0.5 Torr) の圧力下、前記気相原料の流量を 50 SCCM に設定した状態で 60 秒間行った場合を示す。前記△の条件では、処理圧を増大させると同時に気

相原料の流量を50SCCMの低い値に保持しているため、キャリアガスとW(CO)₆とよりなる気相原料中におけるW(CO)₆の濃度が増大し、処理圧が増大した効果と相まって、前記SiO₂膜21Aの表面では□で示した場合を凌ぐ、非常に強い過飽和状態が生じている。

【0029】

図5を参照するに、図3(A)の核生成工程を行った場合でもW膜の膜厚は堆積時間とともにほぼ直線的に増加し、しかもその勾配は、核生成工程を行わなかった場合と比較して余り変化していないことがわかるが、前記膜厚と堆積時間との関係を表す直線の原点は、□で示す場合、および△で示す場合のいずれにおいても、■で示す核生成工程を行わなかった場合に対してシフトしており、堆積開始と実質的に同時にW膜22の成膜が生じることがわかる。

【0030】

なお図5において、□あるいは△で示した図3(A)の核生成工程を行った場合について、膜厚と堆積時間の関係を外挿すると、膜厚開始時点でも有限な膜厚のW膜22が堆積しているように見えるが、図3(A)の核生成工程は、先にも図4で説明したようにW膜の成膜が生じないように実行されており、従って堆積時間がゼロの場合には連続的なW膜22の膜厚は実質的にゼロである。

【0031】

図6は、このようにして得られたW膜22の比抵抗を、50nmの膜厚のW膜について測定した結果を示す。図6中、図5と同様に■は核生成工程を行わなかった場合を、□は前記核生成工程を約67Pa(0.5Torr)の圧力下、前記気相原料中におけるArキャリアガスの流量を300SCCMに設定した状態で30秒間行った場合を、また△は、前記核生成工程を、前記約67Pa(0.5Torr)の圧力下、前記気相原料中におけるArキャリアガスの流量を50SCCMに設定した状態で60秒間行った場合を示す。

【0032】

図6を参照するに、図3(A)の核生成工程を行った場合には、特に△の条件で堆積を行った場合において、核生成工程を行わなかった場合に比べて多少比抵抗が増大する傾向が見られるが、両者の差はわずかであり、核生成工程を行うこ

とにより堆積スループットを向上させたW膜においても、核生成工程を行わない、従来のW膜と同等の電気特性が得られることがわかる。

【0033】

図6において△で示した場合には、■で示した場合あるいは□で示した場合に比べて僅かに比抵抗が増大しているが、これは非常に強い過飽和状態の下で、図4に示す島状のW領域が部分的に連続してしまい、その結果、不純物の多いW膜が膜22の下層部に形成されている状況を反映している可能性がある。すなわち、図6中に△で示した場合は、図3(A)の核生成工程における、 $[W(CO)_6 \text{分圧}] \times [\text{時間}]$ で定義される曝露ドーズ量の限界を示してものいると考えられる。

【0034】

このように本実施例によれば、図3(B)に示す通常の堆積工程に先立って、図3(A)に示す核生成工程を、W膜の連続膜が核生成工程において堆積しないように行うことにより、 SiO_2 膜21A上に、比抵抗の低い優れた膜質のW膜22を、インキュベーション時間を生じることなく堆積することが可能になる。

【0035】

本実施例では、図3(A)の核生成工程において処理圧を約67Pa(0.5 Torr)まで増大させることで SiO_2 膜21A表面近傍の空間中における $W(CO)_6$ の分圧を増大させているが、図3(A)の核生成工程における処理圧はこれに限定されるものではなく、より高い処理圧を使うことも可能である。ただし、図3(B)のW膜の堆積工程ではターボ分子ポンプ13を使って処理圧を約13Pa(0.1 Torr)、あるいはそれ以下まで減少させる必要があるため、ターボ分子ポンプ13の動作可能圧力範囲を考慮すると、図3(A)の工程における処理圧は約70Pa(0.5 Torr)以下に抑制するのが好ましい。

【第2実施例】

図7は、本発明の第2実施例による、368℃の基板温度で実行される $W(CO)_6$ を原料に使ったW膜のCVD工程における、得られたW膜の膜厚と堆積時間との関係を示す。ただし以下の説明では、先に説明した図3(A)，(B)お

よび図 4 を参照する。

【0036】

図 7 の堆積工程においても先の実施例と同様に図 2 の CVD 装置 1 0 を使い、最初に図 3 (A) の工程に対応する工程を行ない、前記 SiO_2 膜 2 1 A 上に W (CO)₆ を高い分圧で供給することにより W の核生成を行う。引き続き図 3 (B) の工程に対応する工程において W (CO)₆ をより低い分圧で供給することにより、前記 SiO_2 膜 2 1 A 上に W 膜の堆積を行っている。また図 7 において、横軸は図 3 (B) の堆積開始時点を原点として引いてある。

【0037】

図 7 の実施例においてはこのように図 3 (A) の核生成工程および図 3 (B) の堆積工程を通して基板温度が 3 6 8 °C に設定され、図 3 (A) に対応する核生成工程において前記 SiO_2 膜 2 1 A の表面に、2 5 °C に設定されたバブラ 1 4 において形成された W (CO)₆ を含んだ気相原料を、処理容器 1 1 内の処理圧を 6 7 Pa (0. 5 Torr) に設定し、5 0 SCCM のキャリアガス流量で、1 2 0 秒間供給する。その結果、前記 SiO_2 膜 2 1 A の表面に W の核が形成される。

【0038】

さらに図 3 (A) の工程の後、図 3 (B) の工程において同一の温度に保持された前記バブラ 1 4 から前記気相原料を、前記処理容器 1 1 内の処理圧を約 1 3 Pa (0. 1 Torr) に設定し、5 0 SCCM のキャリアガス流量で供給することにより、前記 SiO_2 膜 2 1 A 上に W 膜 2 2 を所望の膜厚に形成する。

【0039】

図 7 を参照するに、□は、このようにして W 膜 2 2 を形成した場合の堆積時間と膜厚との関係を示す。なお図 7 中、■は前記核生成工程を省略した場合の堆積時間と膜厚との関係を示す。

【0040】

図 7 を参照するに、■で示す核生成工程を省略した場合には、約 4 0 0 秒間のインキュベーション時間が生じているのに対し、□で示す核生成工程を行った場合には、インキュベーション時間は消滅し、図 3 (B) の堆積工程開始と実質的

に同時にW膜22の堆積が生じるのがわかる。

【0041】

なお図7において、口で示した核生成工程を行った場合について、膜厚と堆積時間の関係を外挿すると、膜厚開始時点でも有限な膜厚のW膜22が堆積しているように見えるが、図3(A)の核生成工程は、先にも図4で説明したようにW膜の成膜が生じないように実行されており、従って堆積時間がゼロの場合には連続的なW膜22の膜厚は実質的にゼロである。

【0042】

図8は、図7の実験で得られたW膜22について求めた、膜厚を50nmとした場合の比抵抗を示す。

【0043】

図8を参照するに、本実施例によれば、核生成工程を行って形成したW膜の方が、核生成工程を行わずに形成したW膜よりも比抵抗が小さいことがわかる。

[第3実施例]

図9は、本発明の第3実施例による、338℃の基板温度で実行されるW(CO)₆を原料に使ったW膜のCVD工程における、得られたW膜の膜厚と堆積時間との関係を示す。ただし以下の説明では、先に説明した図3(A)，(B)および図4を参照する。

【0044】

図9の堆積工程においても先の実施例と同様に図2のCVD装置10を使い、最初に図3(A)の工程に対応する工程を行ない、前記SiO₂膜21A上にW(CO)₆を高い分圧で供給することによりWの核生成を行う。引き続き図3(B)の工程に対応する工程においてW(CO)₆をより低い分圧で供給することにより、前記SiO₂膜21A上にW膜の堆積を行っている。また図7において、横軸は図3(B)の堆積開始時点を実原点として引いてある。

【0045】

図9の実施例においてはこのように図3(A)の核生成工程および図3(B)の堆積工程を通して基板温度が338℃に設定され、図3(A)に対応する核生

成工程において前記 SiO_2 膜21Aの表面に、 25°C に設定されたバブラ14において形成された $\text{W}(\text{CO})_6$ を含んだ気相原料を、処理容器11内の処理圧を 67Pa (0.5Torr)に設定し、 50SCCM のキャリアガス流量で、60秒間あるいは120秒間供給する。その結果、前記 SiO_2 膜21Aの表面にWの核が形成される。

【0046】

さらに図3(A)の工程の後、図3(B)の工程において同一の温度に保持された前記バブラ14から前記気相原料を、前記処理容器11内の処理圧を約 13Pa (0.1Torr)に設定し、 50SCCM のキャリアガス流量で供給することにより、前記 SiO_2 膜21A上にW膜22を所望の膜厚に形成する。

【0047】

図9を参照するに、□は、核生成工程を60秒間行った場合のこのようにしてW膜22を形成した場合の堆積時間と膜厚との関係を示す。また△は、核生成工程を120秒間行った場合のこのようにしてW膜22を形成した場合の堆積時間と膜厚との関係を示す。さらに図9中、■は前記核生成工程を省略した場合の堆積時間と膜厚との関係を示す。

【0048】

図9を参照するに、■で示す核生成工程を省略した場合には、約400秒間のインキュベーション時間が生じているのに対し、△あるいは□で示した図3(A)の核生成工程を行った場合には、インキュベーション時間は消滅し、図3(B)の堆積工程開始と実質的に同時にW膜22の堆積が生じるのがわかる。

【0049】

図10は、図9の実験で得られたW膜22について求めた、膜厚を 50nm とした場合の比抵抗を示す。

【0050】

図10を参照するに、本実施例によれば、□で示す核生成工程を行った場合には、核生成工程を行わずに形成したW膜と同等の比抵抗が得られていることがわかる。しかし、△で示す核生成工程を行った場合には、核生成工程を行って形成したW膜の方が、核生成工程を行わずに生成したW膜よりも、若干高い比抵抗を

示している。△の核生成工程の場合、図 9 において膜厚と堆積時間との関係を外挿すると、堆積開始時点での W 膜の膜厚として 20 nm 以上の大きな値が得られ、図 5 の□や△、図 7 の□に比べて、形成された W 核の量、あるいは W 核の連続の程度が大きく、これが比抵抗上昇の原因となっているものと考えられる。

【0051】

以上の各実施例では、図 3 (A) の核生成工程において、前記 SiO₂ 膜 21 A 上に非常に強い W(CO)₆ の過飽和状態を形成するために、処理容器 11 の内圧（処理圧）を前記図 3 (B) の工程における場合よりも増大させたり、あるいはかかる内圧の増大にキャリアガス流量の減少を組み合わせているが、図 3 (A) の工程において図 3 (B) の工程よりもキャリアガス流量を減少させるだけでも、所望の強い過飽和状態を実現することが可能である。

〔第 4 実施例〕

図 11 は、本発明の第 4 実施例で使われる CVD 処理装置 40 の構成を示す。ただし図 11 中、先に説明した部分には同一の参照符号を付し、説明を省略する。

【0052】

図 3 (A) の核生成工程において、バブラ 14 の温度を図 3 (B) の工程におけるよりも上昇させることにより、W(CO)₆ の供給量を増大させることも可能である。このようなバブリング温度の切替は、図 2 の CVD 装置 10 でも原理的には可能であるが、バブリング温度は非常に精密に制御する必要があり、バブラ温度を変化させるのは好ましくない。

【0053】

そこでこのようなバブリング温度を変化させる場合には、図 11 に示すように同じ W(CO)₆ を保持する、異なった温度の別のバブラ 14' を設け、これらを切替えて使うのが好ましい。ただし図 11 中、先に説明した部分には同一の参照符号を付し、説明を省略する。

【0054】

図 11 を参照するに、前記別のバブラ 14' には別の MFC 15' からバルブ

1 5 A' を介して A r キャリアガスが供給され、バブリングにより発生した W (CO)₆ の蒸気はバルブ 1 4 A' を介して前記ライン 1 4 B に供給される。

【0 0 5 5】

図 1 1 の構成では、例えば前記バブラ 1 4' の温度がバブラ 1 4 の温度よりも高く設定され、図 3 (A) の核生成工程の間、前記バルブ 1 5 A' および 1 4 A' が前記システムコントローラ 1 6 により開放されて前記 W (CO)₆ の蒸気が前記ライン 1 4 B に供給される。この間には、前記バブラ 1 4 に協働するバルブ 1 4 A および 1 5 A は閉鎖されている。

【0 0 5 6】

一方、図 3 (B) の堆積工程の間は前記バルブ 1 4 A' および 1 5 A' は閉鎖され、バルブ 1 4 A および 1 5 A が開放されて、例えば 2 5 °C に保持された前記バブラ 1 4 から、W (CO)₆ の蒸気が、キャリアガスと共に前記ライン 1 4 B に供給される。

【0 0 5 7】

なお本発明は W (CO)₆ に限定されるものではなく、他の金属カルボニル化合物、例えば Co (CO)₆ や Mo (CO)₆ あるいは [Rh (CO)₄]₄ などを使う他の金属膜の CVD プロセスにおいても有効である。

【0 0 5 8】

さらに本発明において、W 膜が成膜される絶縁膜 2 1 A は SiO₂ 膜に限定されるものではなく、水素化シロキサン膜を含む比誘電率が 3. 0 以下の様々な低誘電率無機絶縁膜、あるいは芳香族ポリエーテル膜などの様々な低誘電率有機絶縁膜、さらには無機および有機の低誘電率多孔質絶縁膜上に W 膜を堆積する場合にも有効である。

【0 0 5 9】

以上、本発明を好ましい実施例について説明したが、本発明はかかる特定の実施例に限定されるものではなく、特許請求の範囲に記載した要旨内において様々な変形・変更が可能である。

【0 0 6 0】

【発明の効果】

本発明によれば、金属カルボニル化合物を原料とする金属膜のCVD成膜方法において、被処理基板表面近傍の空間に金属カルボニル化合物を最初に工程（A）において高い分圧あるいは高い濃度で供給することにより核生成過程が行われ、被処理基板表面に結晶核が形成される。前記工程（A）の後、引き続き工程（B）において前記金属カルボニル化合物を、通常の、より低い分圧あるいは濃度で行供給することにより、金属膜の堆積は直ちに生じ、インキュベーション時間を解消することが可能になる。

【図面の簡単な説明】

【図 1】

絶縁膜上にW膜を直接にCVD法により堆積した場合の、W膜の膜厚と堆積時間との関係を示す図である。

【図 2】

本発明第 1 実施例によるCVD装置の構成を示す図である。

【図 3】

（A）、（B）は、本発明第 1 実施例による絶縁膜上へのW膜のCVD法による堆積工程を示す図である。

【図 4】

図 3（A）の工程における、絶縁膜表面での核生成工程を示す図である。

【図 5】

本発明第 1 実施例により形成されたW膜の膜厚と堆積時間との関係を示す図である。

【図 6】

図 5 のW膜の比抵抗を示す図である。

【図 7】

本発明の第 2 実施例により形成されたW膜の膜厚と堆積時間との関係を示す図である。

【図 8】

図 7 のW膜の比抵抗を示す図である。

【図 9】

本発明の第3実施例により形成されたW膜の膜厚と堆積時間との関係を示す図である。

【図10】

図9のW膜の比抵抗を示す図である。

【図11】

本発明の第4実施例によるCVD装置の構成を示す図である。

【符号の説明】

10, 40 CVD装置

11 処理容器

11A 基板保持台

11B シャワーヘッド

12 ターボ分子ポンプ

13 ドライポンプ

13A, 14A, 14A', 14C, 14d, 15A, 15A' バルブ

13B バイパスライン

14, 14' バブラ

14B, 14D ライン

15, 15' 質量流量コントローラ

16 システムコントローラ

21 シリコン基板

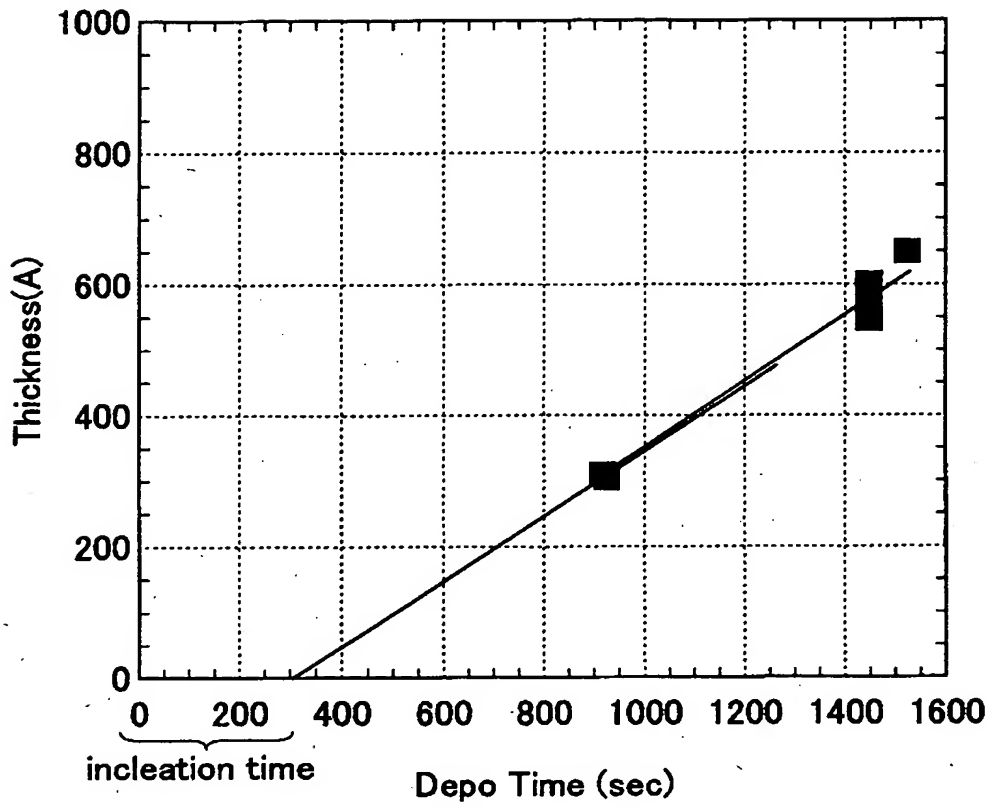
21A SiO₂膜

22 W膜

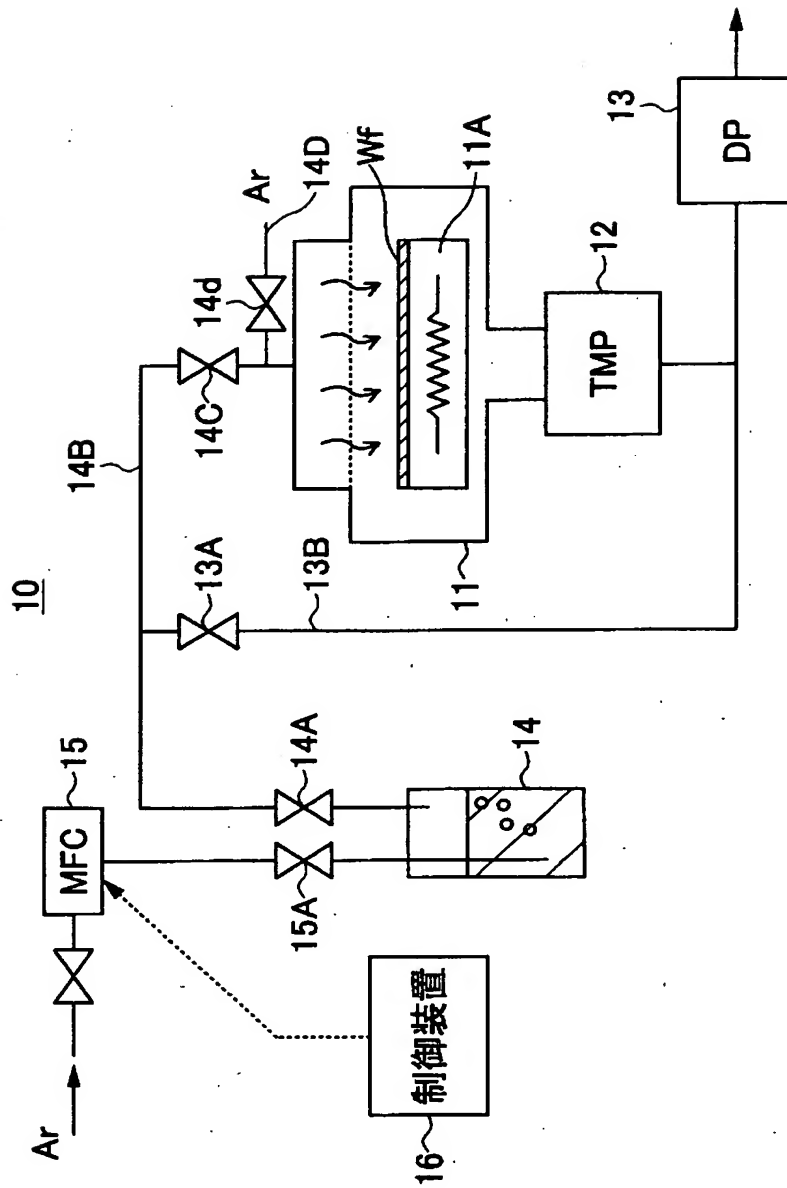
【書類名】

図面

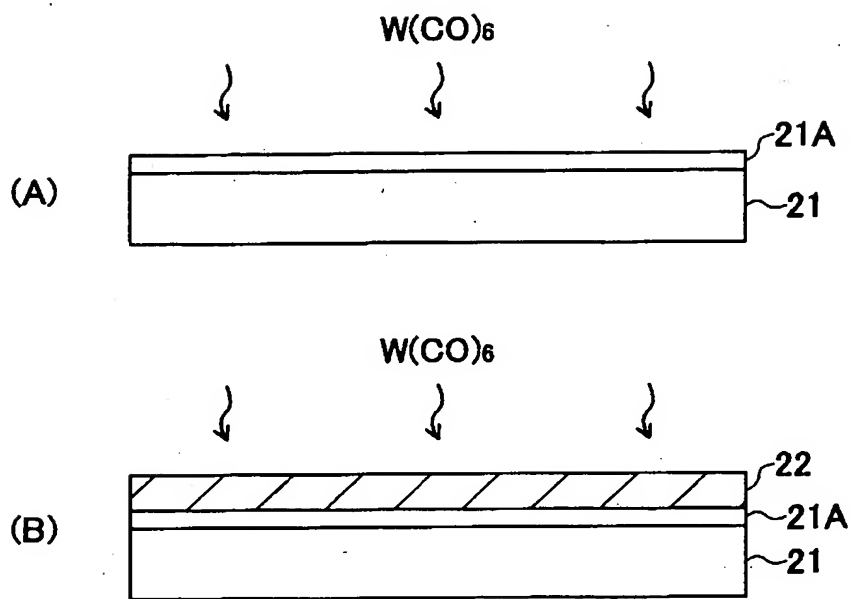
【図 1】



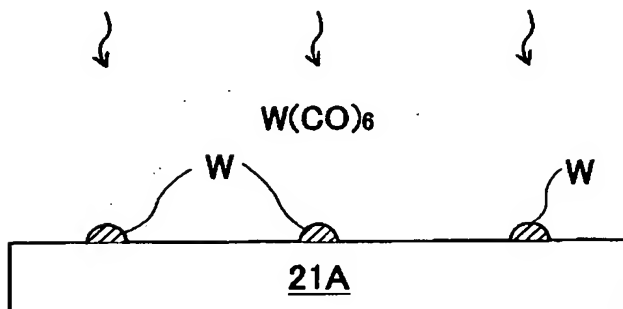
【図 2】



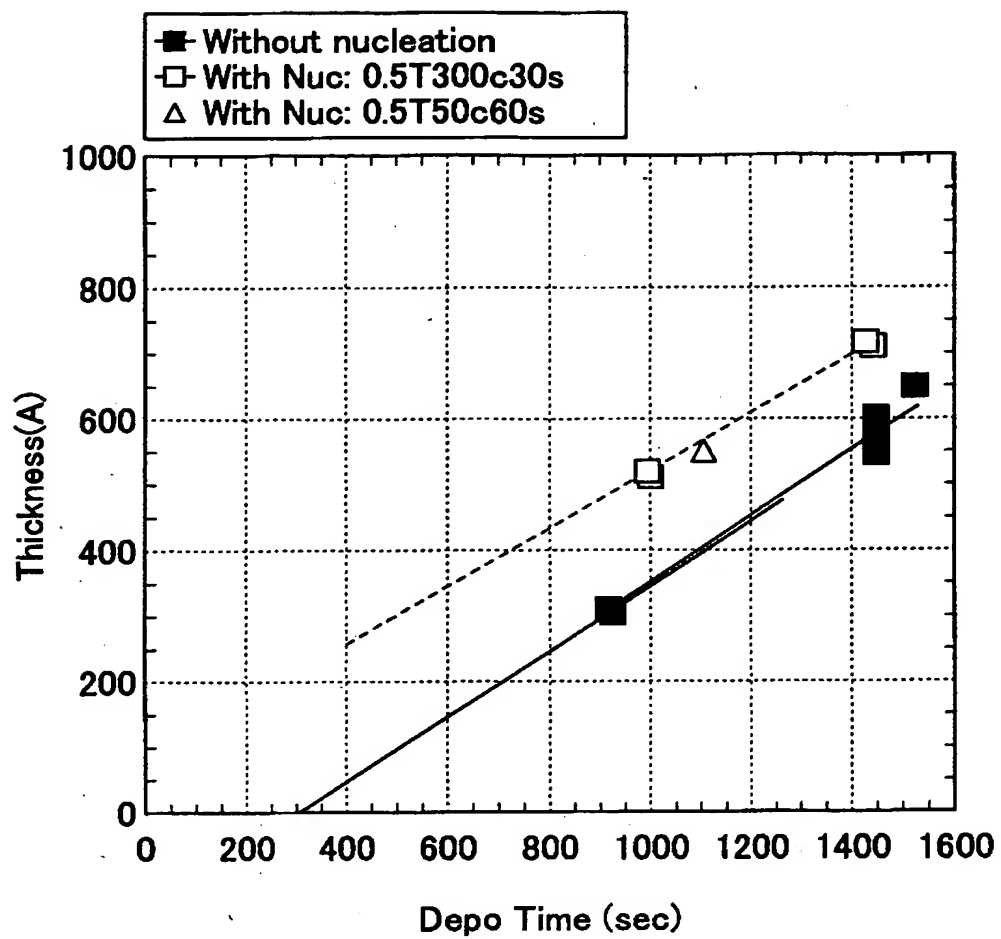
【図 3】



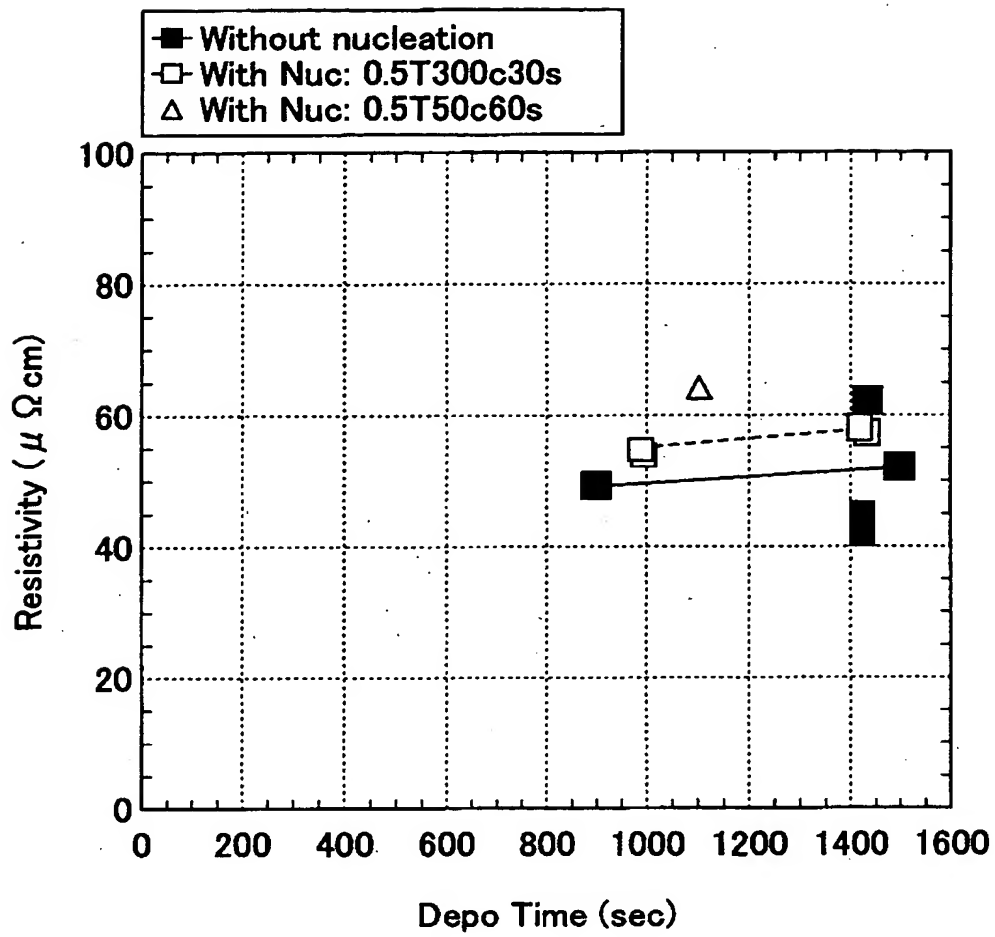
【図 4】



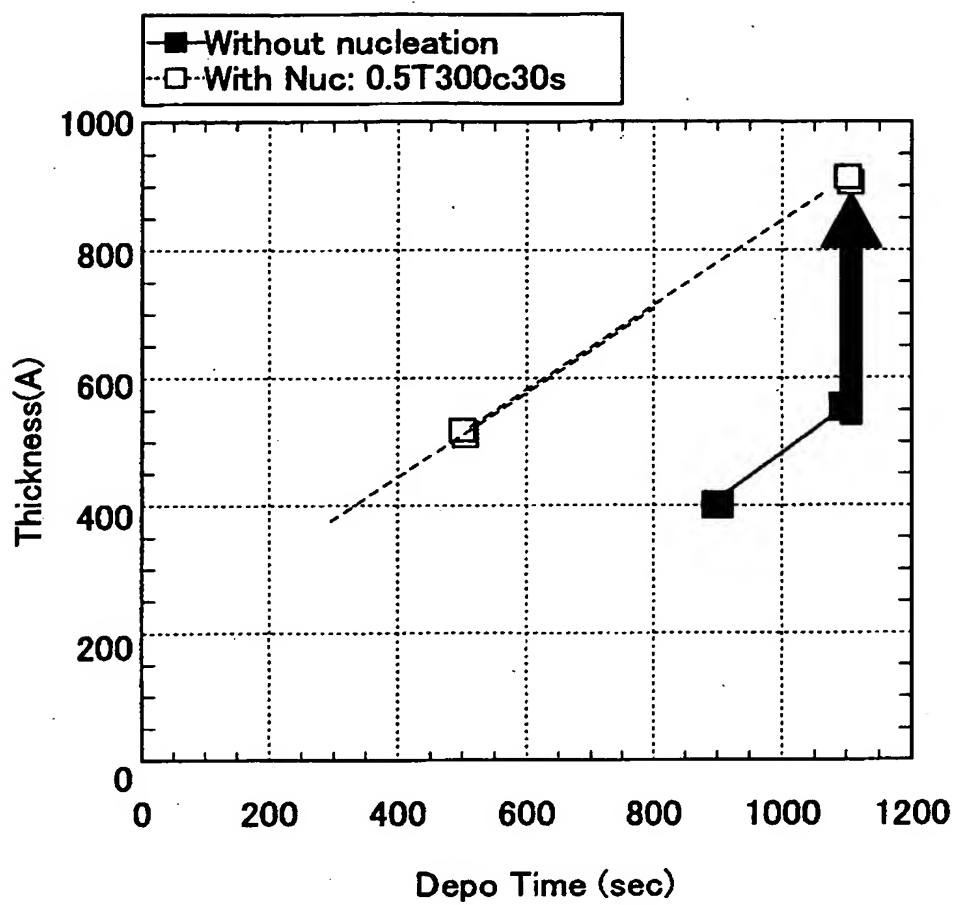
【図 5】



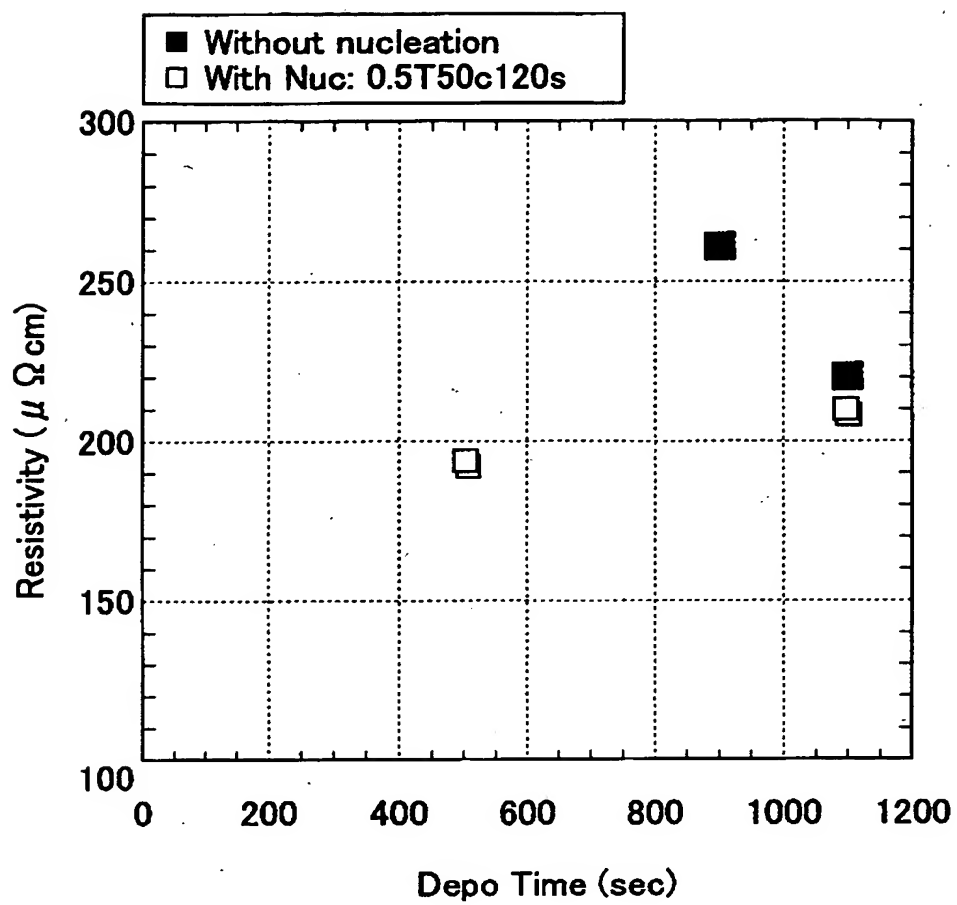
【図 6】



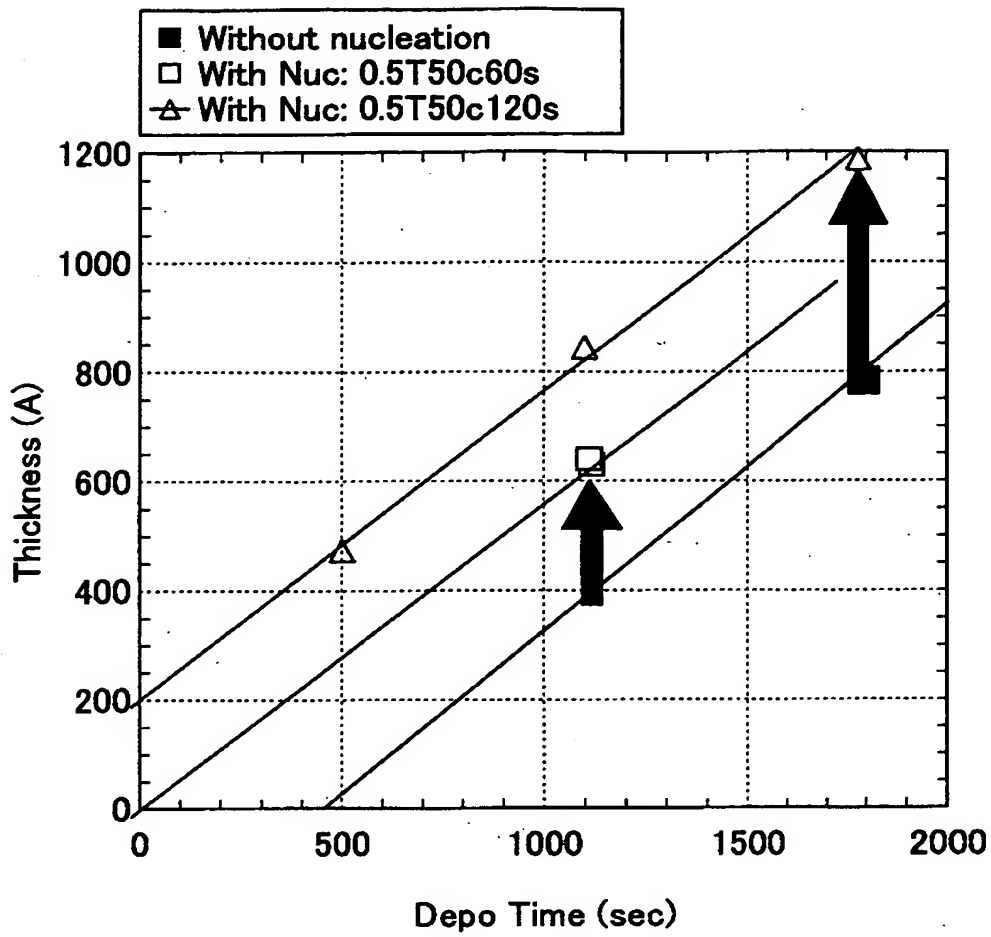
【图 7】



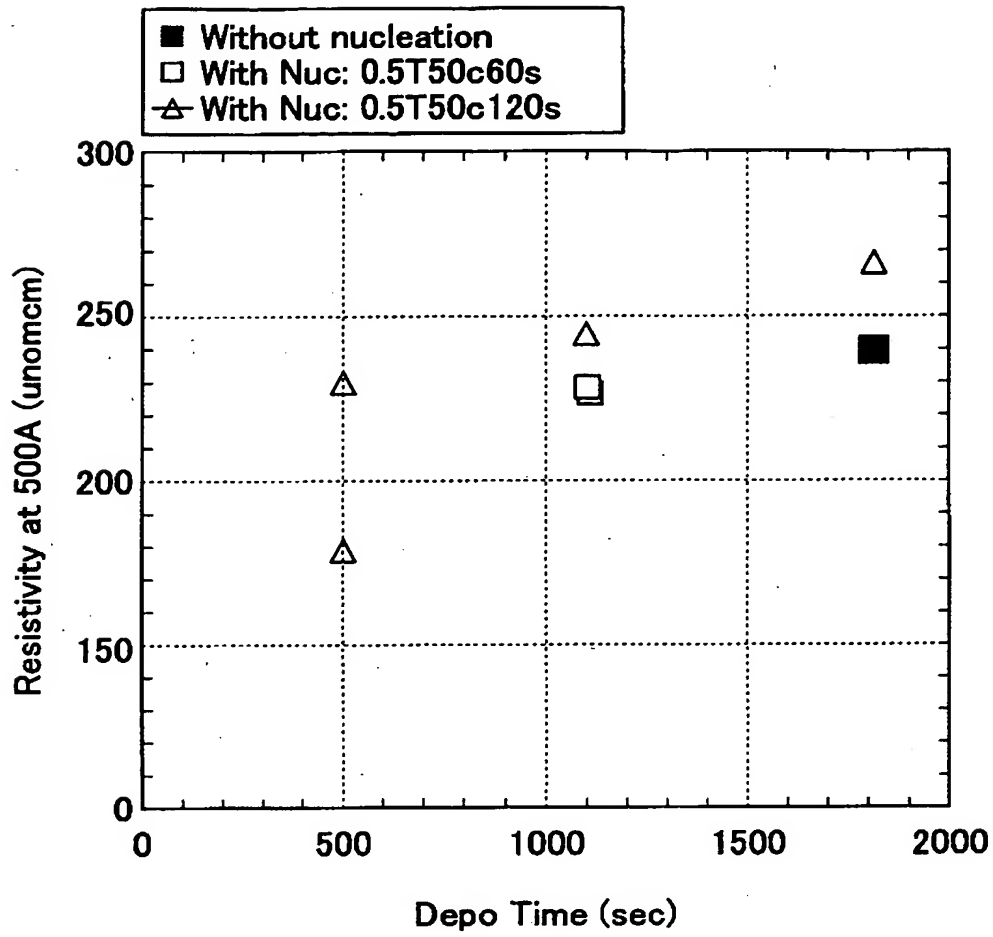
【图 8】



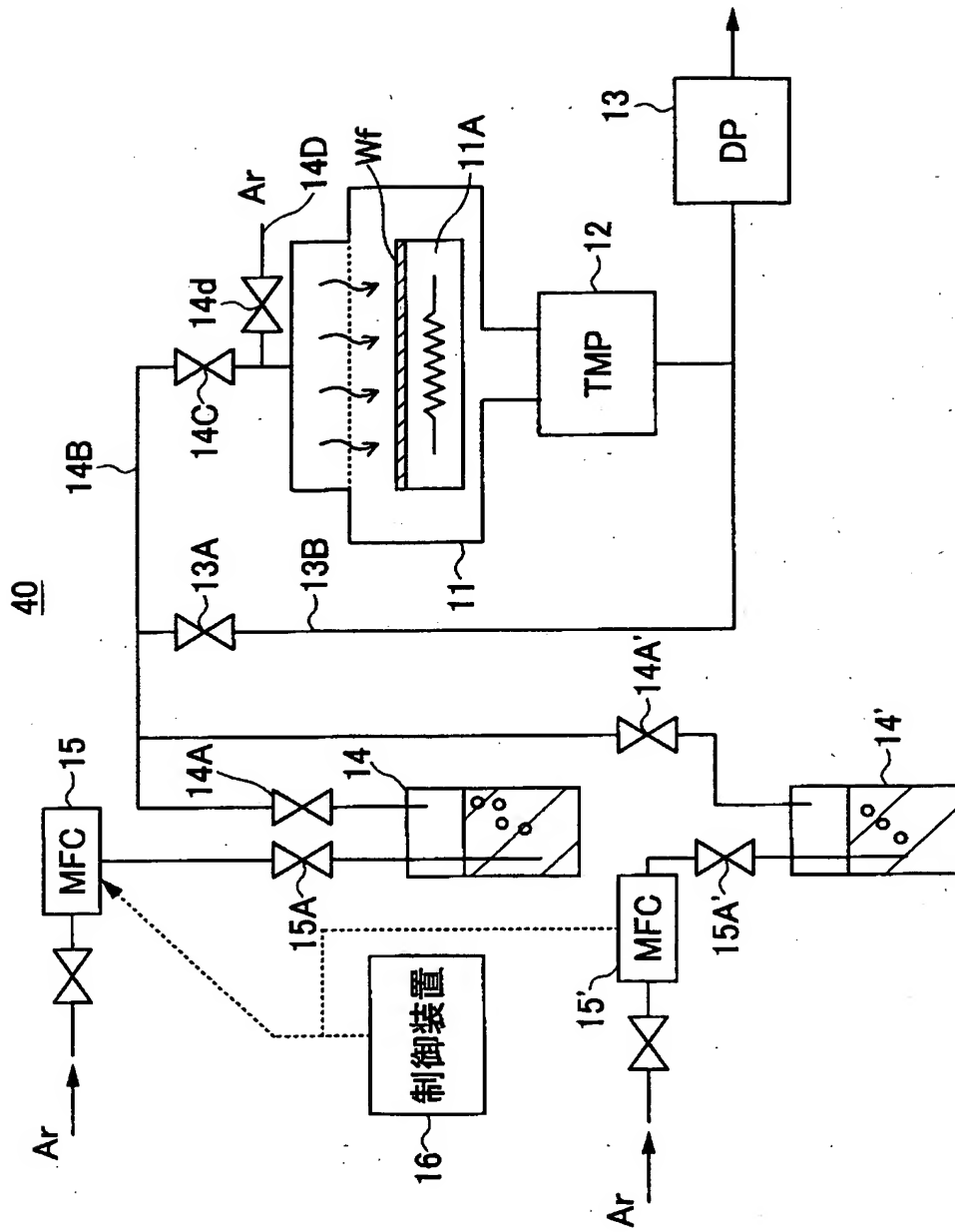
【図 9】



【図 10】



【図 11】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 金属カルボニル原料を使って絶縁膜上に金属膜をCVD法により堆積する成膜方法において、堆積開始時のインキュベーション時間を解消する。

【解決手段】 堆積開始に先立って、被処理基板表面近傍の空間に金属カルボニル原料を第1の分圧で供給することにより核生成を行ない、次いで前記金属カルボニル原料をより低い第2の分圧で供給し、金属膜の堆積を行う。

【選択図】 図3

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000219967]

1. 変更年月日 1994年 9月 5日
[変更理由] 住所変更
住 所 東京都港区赤坂5丁目3番6号
氏 名 東京エレクトロン株式会社
2. 変更年月日 2003年 4月 2日
[変更理由] 住所変更
住 所 東京都港区赤坂五丁目3番6号
氏 名 東京エレクトロン株式会社

PATENT OFFICE
JAPANESE GOVERNMENT

This is to certify that the annexed is a true copy
of the following application as filed with this office.

Date of Application: July 15, 2002

Application Number: No. 2002-205516
[ST.10/C]: [JP 2002-205516]

Applicant(s) TOKYO ELECTRON LIMITED

May 30, 2002

Commissioner,
Japan Patent Office

Shinichiro Ota (Seal)

Certificate No.2003-3041227